

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-223013  
(43)Date of publication of application : 09.08.2002

---

(51)Int.Cl. H01L 35/34  
H01L 35/16

---

(21)Application number : 2001-020616 (71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.01.2001 (72)Inventor : SECHI HIROHISA  
TANAKA KOICHI  
TAJIMA KENICHI  
NISHIZONO KAZUHIRO

---

## (54) THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD OF IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermoelectric conversion element having a high performance index, a small thermal conductivity and a small specific resistance as well as a manufacturing method of that element at low costs.  
**SOLUTION:** This element consists mainly of a crystal composed of a thermoelectric conversion material and it is a sintered body whose relative concentration is 90-98% and in which voids whose diameters average 1-5  $\mu\text{m}$  are distributed. Especially, it is preferable that the specific resistance is  $1.0 \times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$  or under and/or the thermal conductivity is 1.5 W/m.K or under.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3580778

[Date of registration] 30.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-223013  
(P2002-223013A)

(43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl.  
H 01 L 35/34  
35/16

### 識別記号

F I  
H O 1 L 35/34  
35/16

### テ-マコ-ト<sup>・</sup>(参考)

審査請求・未請求・請求項の数 8 ○1 (合 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-20616( P2001-20616)

(22)出願日 平成13年1月29日(2001.1.29)

(71) 出願人 000006633  
京セラ株式会社  
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

(72) 発明者 濑知 啓久  
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田中 広一  
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田島 健一  
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】熱伝導率及び比抵抗が小さく、性能指数の高い熱電変換素子とそれを低成本で製造する方法を提供する。

【解決手段】熱電変換材料からなる結晶を主体とし、相対密度が90～98%の焼結体であり、該焼結体内に平均径1～5μmの気孔が分布していることを特徴とし、特に比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 以下及び／又は熱伝導率が $1.5 \text{W/m} \cdot \text{K}$ 以下であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱電変換材料からなる結晶を主体とし、相対密度が90～98%の焼結体であり、該焼結体内に平均径1～5μmの気孔が分布していることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項2】比抵抗が $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換素子。

【請求項3】熱伝導率が $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の熱電変換素子。

【請求項4】前記熱電変換材料がビスマス、テルル、アンチモン及びセレンのうち少なくとも2種からなることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の熱電変換素子。

【請求項5】平均粒子径10～100μmと0.1～5μmとの熱電変換材料からなる2種類の原料粉末を混合し、混合粉末を成形した後に5～100気圧の非酸化性ガス雰囲気中で、相対密度が90～98%となるように焼成することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項6】前記混合粉末からなる成形体を、前記焼成の前に、あらかじめ4気圧以下の圧力で予備焼成することを特徴とする請求項5記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項7】前記焼成が400℃～500℃で行われることを特徴とする請求項5又は6記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項8】前記熱電変換材料がビスマス、テルル、アンチモン及びセレンのうち少なくとも2種からなることを特徴とする請求項5乃至7のうちいずれかに記載の熱電変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電変換素子及びその製造方法に関し、特に、熱電冷却素子、熱電発電素子として好適に使用される熱電変換素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】Bi、Te、Sb、Se等の化合物は、熱電変換材料として知られているが、それ自体は、融点が低く、化学的安定性に欠け、焼結性も悪い。そのため、多結晶材料を採用し、熱電変換性能を改善する方法が提案され、研究されている。

【0003】この熱電変換材料の性能は、 $\alpha$ をゼーベック係数、 $\rho$ を比抵抗、 $\kappa$ を熱伝導率としたとき、 $Z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa}$ で定義される性能指数Zで表され、Zが大きいほど変換性能が優れた材料であることが知られている。従って、ゼーベック係数が大きく、比抵抗及び熱伝導率が小さいほど性能指数Zは大きくなる。

【0004】熱電変換材料が多結晶材料の場合、焼結性と特性とを両立することが難しかった。即ち、結晶粒子径の小さな原料粉末は焼結性が良好であるものの、比抵

抗の増大を招き、逆に、結晶粒子径の大きい原料粉末は、焼結性が悪く、得られた焼結体の比抵抗は低いものの熱伝導率が大きくなるため、性能指数Zの高い焼結体が得られていなかった。

【0005】そこで、同一組成で粒子径の異なる2種類の原料粉末を組み合わせることで、焼結性の改善と比抵抗増大抑制を両立する方法が、特開平9-55542号公報で提案されている。

【0006】また、p型熱電半導体の焼結性を改善するために酸素濃度30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気で粉碎、成形し、成形体体積が炉容積との体積比率1%以上において常圧焼成を行ったのち、一軸プレスやCIPによって加圧し、熱処理することによって緻密体を得ることが、特開平11-284237号公報で提案されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-55542号公報の方法は、粒度配合を用いることによって緻密化を促進させるものであり、その結果、熱伝導率を低減させる効果があるものの、電気伝導率も低下するため、性能指数Zの改善は十分ではないという問題点があった。

【0008】また、特開平11-284237号公報の方法では、焼成後に一軸プレスやCIPによる加圧ならびに熱処理を必要とするため、工程が複雑となり、コストが高くなるという問題点があった。

【0009】従って、本発明は、熱伝導率及び比抵抗が小さく、性能指数の高い熱電変換素子とそれを低成本で製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱電変換材料からなる原料粉末の粒度配合に加えて、気孔径及び気孔分布の制御を行うことによって熱伝導率及び比抵抗を低減し、相対密度を向上させることができるという知見に基づき、その結果、高い性能指数を実現するものである。

【0011】即ち、熱電変換材料からなる結晶を主体とし、相対密度が90～98%の焼結体であり、該焼結体内に平均径1～5μmの気孔が分布していることを特徴とするものである。このような微細な気孔を均一に分布させ、相対密度を制御することにより、熱伝導率のさらなる低減を図ることが出来る。ならびに原料粉末の粒度配合による粗大粒の存在により比抵抗の改善が可能となる。

【0012】特に、比抵抗が $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 以下であること、又は熱伝導率が $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下であることが好ましい。これにより、さらに性能指数Zを高くすることができる。

【0013】また、前記熱電変換材料がビスマス、テルル、アンチモン及びセレンのうち少なくとも2種からな

ることが好ましい。これにより、室温付近（20～100°C）でのゼーベック係数が高くなる結果、性能指数Zが向上するため、特に室温付近で使用する熱電変換素子として優れた特性を示すことができる。

【0014】また、本発明の熱電変換素子の製造方法は、平均粒子径10～100μmと0.1～5μmとの熱電変換材料からなる2種類の原料粉末を混合し、混合粉末を成形た後に5～100気圧の非酸化性ガス雰囲気中で、相対密度が90～98%となるように焼成することを特徴とするもので、これにより、焼結体の相対密度を向上させて電気伝導性を向上させると共に、雰囲気圧力、温度プロファイルを制御することで気孔分布ならびに気孔径を制御し、低熱伝導化を実現することができる。

【0015】特に、前記混合粉末より作成した成形体を、前記焼成の前に、あらかじめ4気圧以下の圧力で予備焼成することが好ましい。これにより、相対密度向上を図ると共に焼結体中に微細な気孔を分布させることで熱伝導率の更なる低減を図ることができる。

【0016】また、前記焼成が400°C～500°Cで行われることが好ましい。これにより、構成成分の揮発を防ぎつつ焼結体の緻密化を図ることが可能となる。

【0017】さらに、前記原料粉末がビスマス、テルル、アンチモン及びセレンのうち少なくとも2種からなることが好ましい。これにより、室温付近で優れた特性を示す熱電変換素子を作製することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の熱電変換素子は、相対密度が90～98%の焼結体であることが重要であり、特に93～98%、さらには95～98%が好ましい。相対密度が90%未満では性能指数が小さく、98%を越えると気孔率が低下し熱伝導率が増加し、性能指数が低下するため、上記の範囲にすることが必要である。

【0019】また、本発明によれば、焼結体内に存在する気孔は、熱伝導率を低減させる作用を有するため、焼結体中に残存する気孔を微細化すること重要であり、これによって電気抵抗率を増加させることなく、熱伝導率の低減を図ることが可能となる。

【0020】その結果、焼結体内に平均径1～5μmの気孔が分布していることが重要であり、特に気孔の平均径は1～3μm、さらには1～2μmであることが好ましい。気孔の平均径が1μm未満では、熱伝導率低減効果が低下し、5μmを越えると比抵抗の増大を招く。

【0021】特に、上記の気孔は、均一に焼結体中に分布していることが好ましく、これにより熱電変換特性と機械特性の均一化と熱電変換素子の信頼性及び安定性を向上することができる。

【0022】さらに、本発明の熱電変換素子は、比抵抗が $1.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ 以下、特に $8.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 以下、さらには $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 以下であることが好

ましい。これによって、性能指数Zを更に高くすることができる。

【0023】また、熱伝導率が1.5W/m·K以下、特に1.0W/m·K以下、さらには0.5W/m·K以下であることが好ましい。これによって、性能指数Zを更に高くすることができる。

【0024】さらに、前記熱電変換材料がビスマス(Bi)、テルル(Te)、アンチモン(Sb)及びセレン(Se)のうち少なくとも2種からなることが好ましい。上記の元素を2種選択するのは室温付近でのゼーベック係数が高いためであり、例えば、Bi-Te、Bi-Sb等の組合せを用いることができる。これらの材料は室温付近でのゼーベック係数が高いため、性能指数Zを向上させることができる。

【0025】以上のように構成される本発明の熱電変換素子は、高い性能指数Zを有するため、特に熱電冷却素子や熱電発電素子として好適に使用することができる。

【0026】次に、本発明の熱電変換素子を製造する方法を説明する。

【0027】本発明の熱電変換材料の製造方法において、熱電変換材料の原料組成は半導体組成を適用する。このような組成としては、特に、室温付近で性能指数の高いBi-Te、Bi-Sb、Te-Sb等を用いることが好ましく、以下に、Bi-Te系熱電半導体を製造する場合を例として取り上げて説明する。

【0028】本発明によれば、平均粒子径10～100μmの粗大粒子と0.1～5μmの微細粒子との2種類のBi-Te粉末を用いても良いが、平均粒子径0.5～200μmのBi及びTe粉末からBi-Teの粗大粉末及び微細粉末を作製してもよい。以下は、BiとTe粉末を用いる場合について説明する。

【0029】粗大粒子と微細粒子はそれぞれ単独で焼成すると得られる特性が異なる。即ち、粗大原料を用いた焼結体は、熱伝導率が高いものの、比抵抗とゼーベック係数が低い。一方、微細原料を用いた焼結体は、熱伝導率が低いものの比抵抗とゼーベック係数が高い。そして、性能指数を算出すると粗大原料を用いても、粒子原料を用いても大きな差はない。

【0030】しかし、同一の化学組成で粗大粒子と微細粒子とからなる粉末材料を用いて焼結体を作製し、熱電変換材料として利用する場合、材料の熱電変換特性を決定する個々の基本的物性である熱伝導率、電気抵抗率、ゼーベック係数は2種類の熱電変換材料粉末の混合比率（複合比率）に対してそれぞれ互いに異なる変化挙動を示す。即ち、熱伝導率は複合比率に対して非線形の変化を示し、ある値を閾値として急峻な変化を示す傾向があり、混合比率を制御することによって高くすることができる。そのため、粗大粒子と微細粒子の比が9:1～5:5、特に8:2～6:4であることが好ましい。

【0031】粗大粒子の平均粒子径は10～100μm

とすることが比抵抗を低減させるために重要であり、特に30~90μm、さらには50~80μmが好ましい。10μm未満では微細粒子との粒子径差が小さくなつて粒度配合の効果が小さく、特に比抵抗低減の効果が薄れる。また、100μmを越えると焼結性が悪化し、相対密度が90%以下となり性能指数Zが低下するためである。

【0032】また、微細粒子の平均粒子径は0.1~5μmとすることが重要であり、特に0.2~3μm、さらには0.3~2μmが好ましい。これにより焼結性を向上させると共に焼結体全体の熱伝導率を低減させることができると、平均粒子径が0.1μm未満の場合、長時間の粉碎が必要となり原料作製コストが高騰し現実的でない。また、粒子径が5μmを越えると焼結性が悪化し、相対密度が90%以下となり性能指数Zが低下する。

【0033】準備したBi粉末、Te粉末を仮焼し、ライカイ機等により粉碎して粗大粉末と微細粉末を作製する。例えば、Bi粉末及びTe粉末をBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>組成となるように秤量し、非酸化性雰囲気中で20~96時間の熱処理を行い、得られた仮焼体を乳鉢にて粗粉碎した後、回転ボールミル、振動ミル、スタンプミル、遊星ボールミルを用いて乾式粉碎を行い、粉碎時間に応じて平均粒子径が10~100μmの原料粉末Aと0.1~5μmまで微粉碎した原料粉末Bを作製することができる。

【0034】得られた2種類の粒子径を有する原料粉末A及びBを所定の割合に混合した混合粉末を用いて各種の公知の成形方法、例えば一軸プレス法、CIP法、鋳込み法、射出成形法等により成形体を作製する。プレス法による成形方法を用いる場合、成形圧100MPaで成形して所望の形状を得ることができる。

【0035】このようにして作製した成形体を、5~100気圧の非酸化性ガス雰囲気中で、相対密度が90~98%となるように焼成することが重要であり、圧力は特に50~100気圧、さらには、80~100気圧であることが好ましい。この圧力が5気圧未満であると気孔径の制御が難しくなり、100気圧を超えると焼成炉の構造が複雑となり焼成の費用が高くなる。

【0036】また、非酸化性ガスを雰囲気に用いるのは、酸化による熱電性能低下防止のためであり、具体的には、窒素、水素、アンモニア、不活性ガス及びこれらの混合ガスを例示できる。

【0037】焼成温度は、十分な焼結性を確保し、かつ原料成分の揮発を防ぐために400~500°Cの範囲であることが好ましい。

【0038】また、本発明によれば、上記の成形体を、前記焼成の前に、あらかじめ4気圧以下の圧力で予備焼

成することが好ましい。つまり、一次焼成として成形体を4気圧以下の圧力で焼成し、次いで、二次焼成として、5~100気圧の非酸化性ガス雰囲気中で焼成するものであり、これによって気孔径制御が容易となる。なお、一次焼成は1~8時間、特に3~6時間、二次焼成は1~15時間、特に3~10時間行なうことが、相対密度90~98%、気孔の平均径1~5μmの焼結体を得るために好ましい。

【0039】このように、粒度配合とともに焼成方法及びその条件を選択することによって気孔の平均径及び分布状態を制御することができ、その結果、本発明の性能指数Zの高い熱電変換素子を低コストで実現することができる。

#### 【0040】

【実施例】まず、出発原料として準備した純度99.99%以上のビスマス、テルルをBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>となるように秤量し、これらの混合粉末をそれぞれパイラックス（登録商標）ガラス管に真空封入しロッキング炉にて溶融・攪拌後冷却することにより熱電半導体材料インゴットを作製した。その後スタンプミルを用いて粗粉碎した後、エタノール溶媒中で2時間および48時間回転ミルを施し、表1に示す粒径の粗大原料粉末Aと微細原料粉末Bを作製した。

【0041】次に、原料粉末AとBを所定の割合に混合した混合粉末を一軸プレスにて成形圧100MPaで成形し、直径10mm、厚さ1mm及び縦4mm、横5mm、長さ20mmの2種類の成形体を作製した。

【0042】これらの成形体を、表1に示す条件で焼成を行った。なお、一次焼成は常圧焼成法、二次焼成はGIPS（ガス圧）焼成法を用いた。得られた焼結体は、比抵抗ρは、JIS C 2141に準拠した3端子法により、25°Cで測定した。熱伝導率κは、レーザフラッシュ法によって測定した。

【0043】また、ゼーベック係数αは市販の熱起電力測定装置（真空理工製ZEM-1）にて測定し、性能指数Z（×10<sup>-3</sup>/K）を $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \kappa$ の計算式で算出した。さらに、相対密度は、焼結体の比重をアルキメデス法で測定するとともに、JIS C 2141-1992に規定される方法に準拠して測定した粉末試料の真密度から相対密度と気孔率を算出した。

【0044】さらにまた、平均気孔径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による400倍の写真から気孔の長径及び短径とを測定し、その平均値を気孔径とするとともに、100個の気孔について気孔径を測定し、平均値を算出した。結果を表1に示す。

#### 【0045】

#### 【表1】

試料No.	混合原料			焼成条件								特性					
	原料A 粒子径 μm	原料B 粒子径 μm	混合比 A:B	一次焼成				二次焼成				相対密度 %	平均気孔径 μm	比抵抗ρ 10 <sup>5</sup> Ωm	熱伝導率 W/mK	ゼーベック係数α μV/K	性能指数Z 10 <sup>-3</sup> /K
				雰囲 気	圧力 気圧	温度 ℃	時間 h	雰囲 気	圧力 気圧	温度 ℃	時間 h						
* 1	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	—	400	5	—	—	—	—	85	50	10 <sup>7</sup>	0.002	-181	1.54
2	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	5	400	5	93	5	0.9	1.3	-181	28.00
3	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	95	4.3	0.88	1.2	-181	31.02
4	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	50	400	5	96	3.2	0.86	1.1	-181	34.63
5	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	100	400	5	98	2.8	0.85	1	-181	38.64
6	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	450	5	96	3	0.86	1.1	-181	34.63
7	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	500	5	98	2	0.84	1	-181	39.00
* 8	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	0.5	88	4.3	1.2	-181	16.17	
9	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	10	95	3.5	0.88	1.2	-181	31.02
* 10	2	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	88	1.5	1.3	1.2	-181	21.00
11	10	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	98	2.2	0.9	1.1	-181	33.09
12	30	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	98	2.8	0.86	1	-181	38.09
13	80	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	98	2.8	0.85	1	-181	38.54
* 14	150	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	88	10	0.83	2	-181	19.74
15	10	0.5	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	96	4.7	0.86	1.1	-181	34.63
16	10	3	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	94	5	0.86	1.2	-181	32.12
17	10	5	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	91	5	0.85	1.2	-181	32.12
* 18	10	8	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	88	7.2	0.92	1.8	-181	19.78
* 19	70	—	10:0	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	400	5	80	10	0.88	1.8	-181	20.68
20	70	2	9:1	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	450	—	98	1	0.87	1.2	-181	31.38
21	70	2	6:4	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	450	—	98	1	0.84	1	-181	39.00
22	70	2	5:5	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	450	—	98	1	0.81	1.2	-181	33.70
* 23	—	2	0:10	N <sub>2</sub>	1	400	5	N <sub>2</sub>	10	500	—	99	0.05	1.2	1.8	-186	16.02
* 24	70	2	7:3	N <sub>2</sub>	1	400	5	O <sub>2</sub>	10	400	5	83	12	>1.0×10 <sup>21</sup>	0.8	-50	0.00

\*印は本発明の範囲外を示す。

【0046】本発明の試料No. 2～7、9、11～13、15～17、20～22は、相対密度が91～98%、平均気孔径が1～5μmで、性能指数Zが全て2.8×10<sup>-3</sup>/K以上と熱電性能に優れた素子であった。

【0047】一方、常圧焼成のみで、本発明の範囲外の試料No. 1は、相対密度が85%と低く、平均気孔径が50μmと大きく、性能指数Zが1.64×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0048】また、焼成時のガス加圧保持時間が0.5時間と短く、本発明の範囲外の試料No. 8は相対密度が88%と低く、性能指数Zが1.52×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0049】さらに、粗大原料Aの平均粒子径が2μmと小さく、本発明の範囲外の試料No. 10は、相対密度が88%と低く、性能指数Zが2.1×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0050】さらにまた、粗大原料Aの平均粒子径が150μmと大きく、本発明の範囲外の試料No. 14は、相対密度が88%と低く、平均気孔径が10μmと大きく、性能指数Zが1.97×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0051】また、微細原料Bの粒径が8μmと大き

く、本発明の範囲外の試料No. 18は、相対密度が88%と低く、平均気孔径が7.2μmと大きく、性能指数Zが1.98×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0052】さらに、微細原料Bを含まず、粗大原料Aのみで、本発明の範囲外の試料No. 19は、相対密度が80%と低く、平均気孔径が10μmと大きく、性能指数Zが2.07×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0053】さらにまた、粗大原料Aを含まず、微細原料Bのみで、相対密度が99%と大きい本発明の範囲外の試料No. 23は、平均気孔径が0.05μmと小さく、性能指数Zが1.60×10<sup>-3</sup>/Kと低い値であった。

【0054】また、二次焼成が酸化性雰囲気で、本発明の範囲外の試料No. 24は、試料が酸化したため、相対密度が83%と低く、平均気孔径が12μmと大きく、性能指数Zがほぼ0であった。

【0055】

【発明の効果】本発明は、Te系熱電変換材料において焼成性の向上と熱伝導率の低減及び電気抵抗率の増大抑制を同時に達成して性能指数が優れた熱電変換材料を得られることが認められた。